

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :

2 844 510

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

02 11302

⑤① Int Cl⁷ : C 04 B 35/71, C 04 B 35/80, 35/83, B 32 B 17/12

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 12.09.02.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 19.03.04 Bulletin 04/12.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *SNECMA PROPULSION SOLIDE*
Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : *OLRY PIERRE, BRETON YANNICK*
CLAUDE, BONNAMY SYLVIE, NICOLAUS NATHALIE,
ROBIN BROSSE CHRISTIAN et SION ERIC.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : *CABINET BEAU DE LOMENIE.*

⑤④ **STRUCTURE FIBREUSE TRIDIMENSIONNELLE EN FIBRES REFRACTAIRES, PROCEDE POUR SA
REALISATION ET APPLICATION AUX MATERIAUX COMPOSITES THERMOSTRUCTURAUX.**

⑤⑦ Des nanotubes de carbone sont incorporés à la struc-
ture fibreuse par croissance sur les fibres réfractaires du
substrat, de manière à obtenir une structure tridimension-
nelle en fibres réfractaires enrichie en nanotubes de carbo-
ne.

FR 2 844 510 - A1



5 Arrière-plan de l'invention

L'invention concerne des structures fibreuses tridimensionnelles (3D) poreuses en fibres réfractaires, en particulier de telles structures destinées à constituer des préformes fibreuses pour la réalisation de pièces en matériau composite thermostuctural.

10 Les matériaux composites thermostucturaux sont bien connus pour leurs bonnes propriétés mécaniques qui les rendent aptes à constituer des éléments de structures et pour leur capacité à conserver ces propriétés à des températures élevées. Ils comprennent notamment les matériaux composites carbone/carbone (C/C) ayant un renfort en
15 fibres de carbone densifié par une matrice en carbone et les matériaux composites à matrice céramique (CMC) ayant un renfort en fibres réfractaires (carbone ou céramique) densifié par une matrice céramique. Les matériaux composites thermostucturaux trouvent des applications en particulier dans les domaines aéronautique et spatial et dans le domaine
20 de la friction, notamment, dans ce dernier cas, pour des disques de freins d'avions.

La fabrication de pièces en matériau composite comprend habituellement la réalisation d'une préforme fibreuse qui est destinée à constituer le renfort fibreux du matériau composite et la densification de la
25 préforme par la matrice du matériau composite.

La préforme est une structure fibreuse poreuse élaborée à partir de fibres, fils ou câbles. Des procédés typiques pour la réalisation de structures fibreuses 3D permettant d'obtenir des préformes dont la forme correspond à celle des pièces en matériau composite à fabriquer sont :

- 30
- le bobinage sur une forme ou mandrin,
 - la réalisation de feutres épais,
 - le tissage, tricotage ou tressage tridimensionnel,
 - le drapage ou superposition de strates formées d'une texture bidimensionnelle (2D) et liées éventuellement les unes aux autres ; la
- 35
- texture 2D peut être un tissu, une nappe de filaments unidirectionnels, une nappe multidirectionnelle formée de plusieurs nappes

unidirectionnelles superposées dans des directions différentes et liées entre elles par exemple par aiguilletage ou couture, une couche de feutre ou encore un complexe comprenant un tissu ou une nappe garni d'une couche de fibres libres liées au tissu ou à la nappe par aiguilletage.

5 Un procédé typique de réalisation d'une structure fibreuse 3D destinée notamment à l'élaboration de préformes pour disques de frein en matériau composite thermostuctural consiste à superposer des strates formées de couches de tissu ou nappes multidirectionnelles et à les lier entre elles par aiguilletage. Un tel procédé est décrit notamment dans le
10 document US 4 790 052. La structure fibreuse peut être réalisée à partir de fibres précurseurs du matériau carbone ou céramique du renfort fibreux du matériau composite. La transformation du précurseur en carbone ou céramique est alors réalisée par traitement thermique, avant densification par la matrice.

15 La structure fibreuse peut être réalisée directement à partir de fibres en carbone ou céramique. Dans ce cas, les couches de tissu ou nappes multidirectionnelles peuvent être munies d'une couche de fibres libres qui constituent une source de fibres susceptibles d'être prélevées par les aiguilles lors de l'aiguilletage des strates.

20 La densification d'une préforme fibreuse par la matrice peut être réalisée par voie liquide et/ou par voie gazeuse. La voie liquide consiste à imprégner la préforme par une composition liquide contenant un précurseur de la matrice et à transformer ensuite le précurseur par traitement thermique pour obtenir le matériau de la matrice désirée. Le
25 précurseur est typiquement une résine. La voie gazeuse est l'infiltration chimique en phase vapeur. La préforme est placée dans un four dans lequel est admise une phase gazeuse contenant un ou plusieurs constituants formant précurseur gazeux du matériau de la matrice. Les conditions, notamment de température et de pression, dans le four sont
30 réglées pour permettre une diffusion de la phase gazeuse au sein de la porosité de la préforme et le dépôt du matériau de la matrice sur les fibres de la préforme par décomposition d'un constituant de la phase gazeuse ou par réaction entre plusieurs constituants. Ces procédés sont bien connus en soi tant pour la formation de matrices en carbone que pour la
35 formation de matrices en céramiques.

Il a déjà été proposé d'introduire des charges dans la porosité de structures fibreuses destinées à constituer le renfort fibreux de pièces en matériau composite thermostuctural, avant densification des structures fibreuses par la matrice du matériau composite. Les buts visés
5 sont de réduire la porosité des structures fibreuses, afin de réduire la durée de densification et/ou de conférer des propriétés particulières, notamment des propriétés mécaniques améliorées, aux pièces en matériau composite réalisées.

Les charges consistent notamment dans des poudres ou fibres
10 courtes en carbone ou céramique. Un procédé connu d'introduction des charges consiste à imprégner la structure fibreuse 3D par une suspension des charges dans un liquide. Toutefois, il s'avère en pratique impossible de répartir les charges de façon désirée au sein des structures fibreuses, c'est-à-dire de façon homogène ou de façon inhomogène, mais contrôlée.

15

Objets et résumé de l'invention

L'invention a pour but de surmonter cette difficulté pour fournir de façon satisfaisante des structures fibreuses 3D qui permettent d'améliorer tant les propriétés de pièces en matériaux composites
20 obtenues par densification de préformes formées de telles structures fibreuses que le processus de fabrication de ces pièces.

Ce but est atteint grâce à un procédé de réalisation d'une structure fibreuse tridimensionnelle poreuse comprenant un substrat tridimensionnel cohérent en fibres réfractaires, procédé dans lequel,
25 conformément à l'invention, des nanotubes de carbone sont incorporés à la structure fibreuse par croissance sur les fibres réfractaires du substrat, de manière à obtenir une structure tridimensionnelle en fibres réfractaires enrichie en nanotubes de carbone.

Par substrat ou structure fibreux cohérent, on entend ici un
30 substrat ou une structure capable de conserver sa cohésion lors de manipulations.

Les nanotubes de carbone et leurs procédés d'élaboration sont bien connus. Il est connu également d'utiliser des nanotubes de carbone pour constituer le renfort fibreux de matériaux composites à matrice
35 carbone ou céramique. On pourra par exemple se référer aux documents US 4 663 230 et EP 1 154 050.

La présente invention réside non pas dans la constitution d'un renfort fibreux de matériaux composite par des nanotubes de carbone, mais dans l'enrichissement d'une structure fibreuse 3D en fibres réfractaires par des nanotubes de carbone obtenus par croissance sur les fibres réfractaires.

Ainsi, tout en conservant les qualités d'organisation et de cohésion d'une structure fibreuse 3D cohérente qui sont essentielles pour conférer des propriétés mécaniques désirées aux pièces en matériau composite dont le renfort fibreux comprend une telle structure, le procédé selon l'invention apporte, par l'incorporation de nanotubes de carbone, un certain nombre d'avantages.

Au niveau des structures fibreuses 3D, la croissance des nanotubes de carbone sur les fibres du substrat permet de répartir les nanotubes de carbone de façon souhaitée au sein de la porosité des structures fibreuses.

Au niveau du procédé de fabrication des pièces en matériau composite, on obtient une réduction de la durée de densification du fait de la réduction de porosité résultant de la présence des nanotubes de carbone dans le substrat 3D. En outre, les nanotubes réalisent cette réduction de porosité du substrat 3D par un fractionnement de celle-ci sans créer d'obstacles (obturations de pores) à la densification, que celle-ci soit réalisée par voie liquide ou par voie gazeuse. Le fractionnement de la porosité contribue à rendre celle-ci moins inhomogène donc à permettre une densification moins irrégulière.

Au niveau de pièces en matériau composite dont le renfort fibreux est formé par une telle structure fibreuse 3D, on obtient :

- une amélioration des propriétés mécaniques résultant de l'introduction d'éléments filamenteux de renfort supplémentaires,
- une amélioration de la résistance à l'usure,
- une meilleure conductivité thermique.

Selon un mode de mise en œuvre du procédé, il comprend les étapes successives de :

- imprégnation de strates bidimensionnelles en fibres réfractaires par une composition contenant au moins un catalyseur de croissance de nanotubes en carbone,

- formation d'un substrat tridimensionnel par superposition et liaison entre elles d'une pluralité de strates bidimensionnelles imprégnées, et

5 - croissance de nanotubes de carbone au sein du substrat tridimensionnel.

Les strates 2D sont avantageusement liées entre elles par aiguilletage.

10 Un enrichissement de la structure fibreuse 3D par des nanotubes de carbone est réalisé de façon uniforme dans tout le volume de la structure fibreuse.

Selon un autre mode de mise en œuvre du procédé, il comprend les étapes successives de :

15 (a) imprégnation de strates bidimensionnelles en fibres réfractaires par une composition contenant au moins un catalyseur de croissance de nanotubes en carbone,

 (b) croissance de nanotubes de carbone au sein des strates bidimensionnelles, et

20 (c) formation de la structure fibreuse bidimensionnelle par superposition et liaison entre elles de strates bidimensionnelles en fibres réfractaires dont au moins une partie comprend des nanotubes de carbone obtenus par les étapes (a) et (b).

25 Avec ce mode de mise en œuvre du procédé, il est possible de former la structure fibreuse 3D par empilement de strates 2D dans lesquelles la quantité de nanotubes de carbone est variable. On peut donc, si désiré, moduler de façon contrôlée la quantité de nanotubes de carbone dans le volume de la structure fibreuse 3D, et même ménager des parties de structure fibreuse 3D exemptes de nanotubes de carbone.

30 Les strates 2D sont par exemple liées entre elles par aiguilletage. On pourra alors déposer une couche de fibres libres sur chacune d'au moins une partie des strates bidimensionnelles, avant aiguilletage.

Selon encore un autre mode de mise en œuvre du procédé, il comprend les étapes successives de :

35 - réalisation du substrat tridimensionnel en fibres réfractaires,
 - imprégnation du substrat par une composition contenant au moins un catalyseur de croissance de nanotubes de carbone, et

- croissance de nanotubes de carbone au sein du substrat tridimensionnel.

Ainsi, le substrat 3D en fibres réfractaires peut-il être enrichi de façon uniforme par des nanotubes de carbone dans tout son volume.

5 Le substrat 3D peut être réalisé par superposition de strates 2D et liaison de celles-ci entre elles, par exemple par aiguilletage. En variante, le substrat 3D peut être réalisé par tissage, tricotage ou tressage tridimensionnels d'un fil ou câble.

10 Selon une particularité du procédé, on réalise l'imprégnation par une composition contenant au moins un catalyseur de croissance de nanotubes de carbone sur des fibres réfractaires ayant une surface spécifique au moins égale à $10 \text{ m}^2/\text{g}$, afin de bien répartir les particules de catalyseur à la surface des fibres. Un traitement de surface des fibres, par exemple par oxydation ménagée (par un gaz oxydant, par attaque chimique ou électrochimique, ou par plasma, par exemple), pourra alors
15 être requis pour obtenir l'état de surface désiré.

L'imprégnation est avantageusement réalisée par une composition contenant une solution d'au moins un sel d'un métal constituant un catalyseur de croissance de nanotubes de carbone.

20 Une étape d'élimination de particules de catalyseur métallique par attaque acide ou traitement thermique à haute température pourra être prévue après réalisation de la structure fibreuse 3D enrichie en nanotubes de carbone.

25 Selon une particularité du procédé, on peut introduire des nanotubes de carbone supplémentaires dans la porosité d'au moins une partie superficielle de la structure fibreuse, par exemple par amenée à la surface de la structure fibreuse d'une suspension de nanotubes de carbone dans un liquide. On réalise ainsi un comblement de la porosité superficielle en réduisant fortement celle-ci. Après une étape ultérieure de densification de la structure fibreuse, par exemple par infiltration chimique
30 en phase vapeur, cela permet d'obtenir une étanchéité de surface de la pièce en matériau composite réalisée.

35 L'invention a aussi pour objet une structure fibreuse 3D cohérente telle qu'elle peut être obtenue par un procédé tel que défini ci-avant, c'est-à-dire une structure fibreuse tridimensionnelle comprenant un substrat tridimensionnel cohérent en fibres réfractaires et, en outre, des

nanotubes de carbone qui s'étendent à partir de la surface d'au moins une partie des fibres réfractaires.

Les fibres réfractaires peuvent être en carbone ou en céramique.

5 De préférence, les nanotubes de carbone représentent en masse de 15 % à 200 % de la masse des fibres réfractaires.

Le substrat 3D peut être formé de strates 2D liées les unes aux autres par aiguilletage.

10 L'invention a encore pour objet un procédé de réalisation d'une pièce en matériau composite thermostuctural par densification par une matrice réfractaire d'une préforme fibreuse comprenant une structure fibreuse tridimensionnelle réalisée par un procédé tel que défini ci-avant, ainsi qu'une pièce en matériau composite thermostuctural telle qu'elle peut être ainsi obtenue.

15

Brève description des dessins

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description faite ci-après, à titre indicatif, mais non limitatif, en référence aux dessins annexés, sur lesquels :

- 20 - la figure 1 montre des étapes successives d'un mode de mise en œuvre d'un procédé selon l'invention ;
- la figure 2 montre des étapes successives d'un autre mode de mise en œuvre d'un procédé selon l'invention ;
- 25 - la figure 3 montre des étapes successives d'encore un autre mode de mise en œuvre d'un procédé selon l'invention ; et
- les figures 4A, 4B et 4C sont des photographies prises au microscope électronique 2à balayage et avec des agrandissements différents montrant la croissance de nanotubes de carbone à la surface d'une fibre de carbone.

30

Description détaillée de modes de réalisation

On se réfère d'abord à la figure 1 qui montre des étapes successives d'un procédé de réalisation d'une structure fibreuse tridimensionnelle enrichie en nanotubes de carbone, selon un premier

35 mode de réalisation de l'invention.

La première étape 10 du procédé consiste à préparer des strates fibreuses bidimensionnelles (2D).

Les strates peuvent être sous formes de nappes unidirectionnelles ou multidirectionnelles, de tissus, de tricots, de tresses, de mats ou feutres minces. Les nappes, tissus, tricots, tresses peuvent être réalisés avec des fils, câbles ou rubans de filaments continus ou discontinus. Des fils, câbles ou rubans de filaments discontinus peuvent être obtenus par étirage-craquage de fils, câbles ou rubans en filaments continus. Une cohésion peut, si nécessaire, être apportée à des fils ou câbles de filaments discontinus par guipage ou re-torsion. Des nappes unidirectionnelles sont obtenues par étalement de fils, câbles ou rubans, éventuellement soumis à étirage-craquage, pour obtenir des nappes unidirectionnelles de filaments continus ou discontinus disposés sensiblement parallèlement les uns aux autres. Des nappes multidirectionnelles sont obtenues par superposition de nappes unidirectionnelles dans des directions différentes et liaison des nappes entre elles par exemple par couture ou aiguilletage. Les strates peuvent aussi être sous forme de complexes comprenant une couche formée par une nappe unidirectionnelle ou multidirectionnelle ou par un tissu et surmontée d'une couche de fibres discontinues formée de fibres libres, mat ou feutre, les deux couches étant liées ensemble par exemple par aiguilletage. Ces procédés d'obtention de strates 2D aptes à la réalisation de structures fibreuses 3D sont bien connus. On pourra se référer notamment aux documents US 4 790 052, US 5 228 175 et WO 98/44183.

Les strates peuvent être formées à partir de filaments, fils, câbles ou rubans en fibres réfractaires, notamment en fibres de carbone ou de céramique. En variante, les strates peuvent être formées à partir de filaments, fils, câbles ou rubans en fibres en précurseur de carbone ou céramique, la transformation du précurseur en carbone ou céramique étant réalisée par traitement thermique (pyrolyse) après formation des strates. A titre d'exemple, des précurseurs de fibres en carbone sont les fibres de polyacrylonitrile (PAN) préoxydé, les fibres de brai isotrope ou anisotrope et les fibres cellulosiques, par exemple les fibres de rayonne.

Il est préférable que les fibres réfractaires formant les strates 2D présentent un état de surface permettant une bonne répartition à leur

surface de particules de catalyseur de croissance de nanotubes en carbone.

5 Dans le cas de fibres en carbone, les fibres à précurseur rayonne présentent une surface spécifique relativement élevée (typiquement de l'ordre de $250 \text{ m}^2/\text{g}$), donc un état de surface favorable à cet effet.

10 Il n'en est généralement pas ainsi avec des fibres carbone à précurseur brai ou PAN préoxydé qui requièrent alors de préférence un traitement de surface (étape 20). Ce traitement de surface peut être un traitement d'activation modérée, par exemple par oxydation sous air (ou
15 vapeur d'eau et/ou dioxyde de carbone) permettant d'amener la surface spécifique des fibres en carbone à une valeur de préférence supérieure à $10 \text{ m}^2/\text{g}$. Il est possible aussi de réaliser un traitement de surface par attaque chimique, notamment par attaque acide, par exemple par acide
nitrique, ou encore par attaque électrochimique, par plasma...

Dans le cas de fibres en céramique, le traitement de surface peut consister à munir des fibres d'un revêtement en carbone afin d'obtenir une surface spécifique désirée, éventuellement après activation. Le revêtement carbone peut être une couche de carbone pyrolytique
20 formée sur les fibres par infiltration chimique en phase vapeur ou un revêtement de carbone pyrolytique obtenu par pyrolyse d'une couche d'un précurseur de carbone déposé sur les fibres, par exemple une couche de résine phénolique, de résine furanique ou autre résine à taux de coke non nul.

25 On notera que le traitement de surface des fibres en carbone ou céramique peut être réalisé avant formation des strates 2D, lorsque celles-ci sont réalisées à partir de filaments, fils, câbles ou rubans en fibres de carbone ou céramique.

30 Les strates 2D après traitement de surface éventuel des fibres, sont imprégnées par une solution aqueuse d'un ou plusieurs sels de catalyseur métallique de croissance de nanotubes de carbone (étape 30). Comme connu en soi, les catalyseurs de croissance de nanotubes de carbone sont des métaux en particulier choisis parmi le fer, le cobalt et le nickel. Les sels utilisés sont par exemple des nitrates, acétates.
35 L'imprégnation peut être réalisée par immersion des strates dans un bain ou par aspersion des strates.

La concentration en sel(s) dans la solution aqueuse est telle que la quantité de catalyseur (calculée en modes de métal) est comprise de préférence entre 0,01 % et 1 % molaire.

5 Les strates 2D imprégnées et éventuellement essorées sont ensuite superposées et liées les unes aux autres pour former une structure 3D cohérente (étape 40). La liaison peut être réalisée par implantation de fils transversalement aux strates, par couture ou, de préférence, par aiguilletage, par exemple comme décrit dans le document US 4 790 052 précité.

10 L'aiguilletage est réalisé de préférence sur les strates humides afin d'éviter des problèmes qui pourraient être rencontrés par la présence de sels métalliques solides après séchage des strates. Afin de faciliter le prélèvement de fibres par les aiguilles pour leur transfert à travers les strates, les strates 2D comprennent de préférence des filaments
15 discontinus, par exemple en étant formées soit de nappes ou tissus en fils, câbles ou rubans de filaments discontinus, soit de complexes comprenant une couche de nappe ou tissu liée avec une couche de filaments discontinus.

Après aiguilletage, la structure 3D obtenue est séchée
20 (étape 50) par exemple par passage en étuve ventilée.

Le ou les sels de catalyseur métalliques sont décomposés en oxyde(s) par traitement thermique, par exemple en portant la texture 3D séchée à une température comprise entre 100°C et 250°C (étape 60). Les étapes 50 et 60 peuvent avantageusement être confondues.

25 Ensuite, la texture 3D est introduite dans un four sous atmosphère réductrice pour réduire à chaud le ou les oxydes de catalyseur (étape 70). La réduction est par exemple réalisée sous gaz ammoniac (NH_3) ou sous gaz hydrogène (H_2) à une température par exemple comprise entre 400°C et 750°C. Le gaz ammoniac peut être dilué par un
30 gaz neutre, par exemple de l'azote.

On obtient alors un substrat fibreux 3D en fibres réfractaires à la surface desquelles sont réparties des particules métalliques de catalyseur de croissance de nanotubes de carbone.

35 La croissance des nanotubes de carbone (étape 80) est réalisée en amenant un précurseur gazeux du carbone au contact des fibres du substrat 3D placé dans un four à une température permettant la formation

de carbone par décomposition (craquage) du précurseur gazeux. Le four peut être celui utilisé pour la réduction du ou des oxydes de catalyseur métallique.

5 Le précurseur gazeux est choisi parmi les hydrocarbures aromatiques ou non aromatiques. On utilise, par exemple, l'acétylène, l'éthylène, le propylène ou le méthane, la température dans le four étant alors d'environ 450°C à 1 200°C. Le gaz précurseur est avantageusement dilué par un gaz neutre, par exemple par de l'azote, afin de favoriser la diffusion et la répartition uniforme du gaz précurseur dans le four. Le taux
10 de gaz précurseur dans le gaz de dilution est par exemple de 10 % à 50 % en volume. La pression dans le four est par exemple la pression atmosphérique. Le débit de gaz précurseur est choisi pour avoir un temps de séjour dans le four compris entre quelques secondes et quelques minutes. Le temps de séjour est défini comme le rapport entre le volume
15 du four et le débit de gaz précurseur à la température du four.

La présence des particules métalliques de catalyseur sur les fibres provoque la croissance de nanotubes de carbone à partir de la surface des fibres, à la périphérie de celles-ci, comme le montrent les figures 4A, 4B et 4C dans le cas d'une fibre à précurseur cellulosique
20 (viscose). Sur les figures 4A et 4B, la fibre reste partiellement visible. La figure 4C montre l'aspect des nanotubes.

La durée du processus est choisie en fonction de la quantité de nanotubes de carbone à introduire dans le substrat 3D en fibres réfractaires, de la quantité de catalyseur et de la taille du substrat. Cette
25 durée peut être de plusieurs dizaines de minutes à plusieurs heures.

La quantité de nanotubes de carbone est choisie suffisante pour apporter une amélioration significative des propriétés de la structure fibreuse, sans toutefois obturer la porosité de celle-ci au-delà d'une limite à partir de laquelle la densification ultérieure de la structure fibreuse
30 pourrait être rendue plus difficile en pénalisant l'accès à toute la porosité interne de la structure fibreuse. De préférence, la quantité de nanotubes de carbone formée est de 15 % à 200 % en masse par rapport à la masse de substrat 3D en fibres réfractaires.

Un traitement final d'élimination de particules métalliques de catalyseur (étape 90) peut être réalisé avant utilisation de la structure
35 fibreuse 3D, notamment comme renfort fibreux de pièces en matériau

composite. Ce traitement peut consister en une attaque acide, par exemple par de l'acide chlorhydrique et/ou par un traitement thermique à haute température, supérieure à 1 800°C, voire 2 000°C pour éliminer les particules métalliques par évaporation.

5 On notera que divers processus de croissance de nanotubes de carbone par dépôt de particules de catalyseur métallique sur un support et par craquage d'un gaz précurseur sont connus en soi, y compris le processus du type de celui décrit ci-avant, et sont utilisables pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention. Par exemple, le craquage peut être
10 assisté par plasma.

Un autre mode de réalisation d'un procédé selon l'invention est résumé par la figure 2.

Il comprend une étape 110 de préparation de strates fibreuses 2D, une étape (éventuelle) 120 de traitement de surface des fibres et une
15 étape 130 d'imprégnation des strates 2D par une solution aqueuse d'un ou plusieurs sels de catalyseur métallique de croissance de nanotubes de carbone, semblables aux étapes 10, 20 et 30 du procédé selon le mode de réalisation de la figure 1 décrit plus haut.

Après imprégnation, les strates 2D sont séchées par exemple
20 par passage en étuve ventilée (étape 140).

Le ou les sels de catalyseur sont décomposés en oxyde(s) (étape 150) et le ou les oxyde(s) sont ensuite réduits (étape 160) comme décrit plus haut à propos des étapes 60 et 70 du procédé selon le mode de réalisation de la figure 1.

25 Une étape 170 de croissance de nanotubes de carbone sur les fibres réfractaires des substrats 2D est ensuite réalisée de façon semblable à ce qui est décrit à propos de l'étape 80 du procédé selon le mode de réalisation de la figure 1.

On obtient alors des strates fibreuses 2D en fibres réfractaires
30 enrichies en nanotubes de carbone.

Une structure fibreuse 3D est réalisée par superposition et liaison entre elles des strates fibreuses 2D obtenues (étape 180). La liaison peut être réalisée par implantation de fils, par couture ou par aiguilletage. Dans ce dernier cas, préalablement à leur superposition, les
35 strates 2D sont de préférence humidifiées pour amoindrir leur rigidité et éviter la ré-émission de nanotubes ou poussières de nanotubes dans

l'environnement. Elles peuvent en outre être munies d'une couche ou d'un voile de fibres discontinues sous forme de fibres libres, mat, feutre ou ruban craqué, lesquelles fibres discontinues constituent une source de fibres pouvant être prélevées par les aiguilles pour être transférées à travers les strates. L'aiguilletage peut être réalisé comme décrit dans le document US 4 790 052.

La structure fibreuse 3D peut être réalisée par empilement et liaison entre elles de strates 2D semblables formées de fibres réfractaires enrichies de la même façon en nanotubes de carbone. On obtient alors une structure 3D enrichie en nanotubes de carbone de façon sensiblement uniforme dans tout son volume.

En variante, on peut réaliser une structure fibreuse 3D dans laquelle la quantité de nanotubes de carbone est variable dans l'épaisseur de la structure. A cet effet, on réalise des strates 2D enrichies de quantités différentes de nanotubes de carbone et on les superpose pour obtenir la répartition souhaitée de nanotubes de carbone au sein de la structure 3D. Il est possible d'utiliser des strates fibreuses 2D telles qu'obtenues à la fin de l'étape 110 pour constituer des zones de structure fibreuse 3D exemptes de nanotubes de carbone, si désiré.

Un traitement final 190 d'élimination des particules métalliques de catalyseur peut être réalisé, semblable au traitement de l'étape 90 du procédé selon le mode de réalisation de la figure 1. Ce traitement pourrait être effectué sur les strates 2D enrichies en nanotubes de carbone, avant formation de la structure 3D.

La figure 3 montre encore un troisième mode de réalisation d'un procédé selon l'invention.

Il comprend une étape 210 de préparation de strates fibreuses 2D et une étape (éventuelle) 220 de traitement de surface des fibres semblables aux étapes 10 et 20 du procédé selon le mode de réalisation de la figure 1 décrit plus haut.

Les strates fibreuses 2D sont empilées et liées entre elles pour former un substrat fibreux 3D en fibres réfractaires (étape 230). La liaison des strates entre elles peut être réalisée par implantation de fils, par couture ou par aiguilletage, l'aiguilletage étant alors réalisé comme décrit par exemple dans le document US 4 790 052.

On notera que l'étape (éventuelle) de traitement de surface des fibres peut en variante être réalisée après formation du substrat fibreux 3D.

5 Le substrat fibreux 3D obtenu est imprégné par une solution aqueuse d'un ou plusieurs sels de catalyseur métallique de croissance de nanotubes de carbone (étape 240), de façon semblable à ce qui est décrit plus haut à propos de l'étape 30 du procédé selon le mode de réalisation de la figure 1. L'imprégnation est toutefois de préférence réalisée par immersion du substrat 3D dans un bain, éventuellement avec
10 établissement d'une dépression pour favoriser l'imprégnation à cœur.

On réalise ensuite des étapes de séchage (250), décomposition du ou des sels de catalyseur en oxyde(s) (260), réduction du ou des oxydes (270), croissance de nanotubes de carbone (280), et élimination éventuelle des particules métalliques de catalyseur (290), de façon
15 semblable à ce qui est décrit plus haut à propos des étapes 50, 60, 70, 80 et 90 du procédé selon le mode de réalisation de la figure 1.

On notera que le troisième mode de réalisation décrit immédiatement ci-avant peut être mis en œuvre en élaborant des substrats fibreux 3D par des processus autres que l'empilement et la
20 liaison entre elles de strates fibreuses 2D. Les étapes 220 et suivantes pourront ainsi être appliquées à des substrats fibreux 3D constitués de feutres épais ou obtenus par tissage, tricotage ou tressage tridimensionnels de fils ou câbles.

Dans les modes de réalisation décrits plus haut, un traitement de surface éventuel des fibres (étapes 20, 120, 220) est effectué avant imprégnation des fibres par une solution aqueuse d'un ou plusieurs sels de catalyseur. En variante, le traitement de surface peut être réalisé après
25 cette imprégnation et séchage, avant réduction du catalyseur.

Une texture fibreuse poreuse 3D enrichie en nanotubes de carbone telle qu'obtenue par le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation des figures 1 à 3 est utilisable pour constituer, éventuellement après découpe, une préforme fibreuse (ou renfort fibreux) de pièce en matériau composite thermostuctural. La pièce est obtenue par densification de la préforme par le matériau constitutif de la matrice
30 du matériau composite. Comme rappelé au début de la description, les processus de densification de préformes fibreuses par voie liquide ou par
35

infiltration chimique en phase vapeur, pour former notamment une matrice carbone ou céramique, sont bien connus.

Les nanotubes de carbone réalisent un fractionnement de la porosité du substrat fibreux sur les fibres duquel ils sont accrochés. La
5 durée nécessaire à la densification de la préforme est donc réduite.

En outre, la présence des nanotubes de carbone au sein du renfort fibreux de la pièce en matériau composite thermostructural permet d'améliorer les propriétés mécaniques et la résistance à l'usure de la pièce en diminuant la porosité et en bénéficiant des qualités de renfort des
10 nanotubes, tout en bénéficiant des propriétés apportées par la cohésion et l'organisation du substrat fibreux 3D portant les nanotubes de carbone.

La présence des nanotubes de carbone permet également d'améliorer la conductibilité thermique de la pièce.

Après obtention d'une structure fibreuse poreuse 3D enrichie en
15 nanotubes de carbone comme décrit plus haut, et avant densification de celle-ci, des nanotubes de carbone supplémentaires peuvent être introduits dans une partie superficielle de la structure fibreuse, afin de combler en grande partie la porosité au voisinage de la surface de la structure fibreuse. Lors de la densification ultérieure par voie liquide ou
20 par infiltration chimique en phase vapeur, la matrice déposée peut alors facilement réaliser une obturation de la porosité superficielle, de sorte que l'on obtient une pièce en matériau composite ayant une surface étanche. L'introduction de nanotubes de carbone supplémentaires peut être réalisée au niveau d'une partie seulement de la surface de la texture 3D, ou sur
25 toute la surface de celle-ci.

Les nanotubes de carbone supplémentaires sont réalisés séparément et mis en suspension dans un liquide, par exemple de l'eau. La suspension est amenée à la surface de la texture 3D. Afin de faciliter l'introduction des nanotubes sur une certaine profondeur à partir de la
30 surface, un agent mouillant ou surfactant peut être ajouté à la suspension, par exemple le dodécylsulfate de sodium, comme décrit notamment dans les documents WO 01/063028 et WO 02/055769.

Des exemples de réalisation d'une structure fibreuse 3D en fibres réfractaires enrichie en nanotubes de carbone conformément à
35 l'invention seront maintenant décrits.

Exemple 1

Des strates de tissu en carbone à précurseur cellulosique ayant subi un traitement de carbonisation jusqu'à environ 1 200°C sont imprégnées par une solution aqueuse de nitrate de fer comprenant 0,2 % molaire de fer. 20 strates ainsi imprégnées sont empilées et aiguilletées les unes sur les autres. L'aiguilletage est réalisé au fur et à mesure de l'empilement des strates en respectant une profondeur de pénétration des aiguilles sensiblement constante comme décrit dans le document US 4 790 052.

La structure fibreuse 3D humide obtenue est séchée sous air à 200°C en étuve ventilée, ce qui provoque en outre la décomposition du nitrate de fer en oxyde. La structure fibreuse 3D est introduite dans un four où la température est portée à 700°C sous atmosphère neutre (azote) pour éviter l'oxydation du carbone. La réduction de l'oxyde est alors réalisée en introduisant dans le four une atmosphère réductrice constituée d'un mélange en proportions volumiques égales de gaz ammoniac et d'azote pendant environ 60 min. Ensuite, la température étant maintenue à 700°C, on introduit dans le four une phase gazeuse comprenant de l'acétylène dilué dans de l'azote (1 volume d'acétylène pour 3 volumes d'azote), pendant une durée de 12 h. Après refroidissement sous azote jusqu'à température ambiante, on observe la présence de nanotubes de carbone s'étendant à partir de la surface des fibres carbone de la structure 3D. L'augmentation en masse mesurée par rapport à la masse des strates de tissu sèches est de 100 % environ.

Exemple 2

Des strates de tissu en carbone à précurseur cellulosique telles que celles de l'exemple 1 sont imprégnées par une solution aqueuse de nitrate de fer comprenant 0,05 % molaire de fer.

Les strates sont séchées sous air à 200°C en étuve ventilée, ce qui provoque en outre la décomposition du nitrate de fer en oxyde. Les strates séchées sont introduites dans un four où la température est portée à 700°C sous atmosphère neutre (azote). La réduction de l'oxygène est alors réalisée en introduisant dans le four une atmosphère réductrice constituée d'un mélange en proportions volumiques égales de gaz ammoniac et d'azote, pendant une durée de 30 min. Ensuite, la

température étant maintenue à 700°C, on introduit dans le four une phase gazeuse comprenant de l'acétylène dilué dans de l'azote (1 volume d'acétylène pour 3 volumes d'azote), pendant une durée de 2 h. Après refroidissement sous azote jusqu'à température ambiante, on constate la

5 croissance de nanotubes de carbone sur les fibres en carbone des strates, l'augmentation en masse mesurée par rapport aux strates de tissu de départ étant de 50 % environ.

Les strates obtenues sont rendues plus souples par humidification et munies d'un voile de fibres discontinues libres (mat de

10 fibres) qui est déposé à la surface des strates et lié à celles-ci par aiguilletage.

Plusieurs strates enrichies de nanotubes de carbone assouplies par humidification et munies d'un voile de fibres sont superposées et liées les unes aux autres par aiguilletage au fur et à mesure de l'empilement,

15 comme décrit par exemple dans le document US 4 790 052. Après aiguilletage, la structure fibreuse 3D obtenue est séchée en étuve ventilée à 150°C.

Exemple 3

20 On procède comme dans l'exemple 2 mais en imprégnant les strates de tissu par une solution aqueuse de nitrate de nickel comprenant 0,2 % molaire de nickel et en prolongeant la durée de croissance des nanotubes de carbone jusqu'à 10 h, au lieu de 2 h. L'augmentation en

25 masse mesurée après enrichissement des strates de tissu par les nanotubes de carbone est de 175 % environ.

Exemple 4

Des strates de tissu en carbone à précurseur PAN sont traitées par de l'acétone pour éliminer l'ensimage des fibres de carbone puis

30 imprégnées par une solution de nitrate de nickel comprenant 0,2 % molaire de nickel.

Les strates sont séchées sous air à 200°C en étuve ventilée, ce qui provoque en outre la décomposition du nitrate de nickel en oxyde.

Une oxydation sous air à 420°C pendant 30 min est réalisée

35 dans un four afin d'effectuer un traitement de surface (activation modérée) des fibres de carbone. Les strates sont ensuite portées à une

température de 600°C sous atmosphère neutre (azote). La réduction de l'oxyde est alors réalisée en introduisant dans le four une atmosphère réductrice constituée d'un mélange en proportions volumiques égales de gaz ammoniac et d'azote, pendant une durée de 30 min. Ensuite, la température étant maintenue à 600°C, on introduit dans le four une phase gazeuse comprenant de l'acétylène dilué dans de l'azote (1 volume d'acétylène pour 3 volumes d'azote), pendant une durée de 2 h. Après refroidissement sous azote jusqu'à température ambiante, on constate la croissance de nanotubes de carbone sur les fibres en carbone des strates, l'augmentation de masse mesurée par rapport aux strates de tissu de départ étant de 150 % environ.

Les strates enrichies en nanotubes de carbone sont ensuite humidifiées, garnies d'un voile de fibres libres, puis empilées et liées les unes aux autres par aiguilletage comme dans l'exemple 2.

Exemple 5

Des strates de tissu à précurseur cellulosique telles que celles de l'exemple 1 sont superposées et liées entre elles par aiguilletage. L'aiguilletage est réalisé au fur et à mesure de l'empilement des strates en respectant une profondeur de pénétration des aiguilles sensiblement constante comme décrit dans le document US 4 790 052.

Le substrat fibreux 3D obtenu est imprégné par une solution aqueuse de nitrate de fer comprenant 0,2 % molaire de fer. L'imprégnation est réalisée par trempage dans un bain.

La structure fibreuse 3D obtenue est ensuite traitée (séchage avec décomposition du nitrate de fer en oxyde, réduction de l'oxyde et croissance de nanotubes de carbone) comme dans l'exemple 1. L'augmentation de masse mesurée à la fin par rapport à la masse du substrat 3D sec est de 100 % environ.

Exemple 6

Des strates constituées des nappes de fils en carbone à précurseur PAN sont superposées et liées entre elles par aiguilletage au fur et à mesure de l'empilement. Les nappes sont des nappes multidirectionnelles formées de plusieurs nappes unidirectionnelles en fibres de carbone discontinues nappées dans plusieurs directions et liées

entre elles, par exemple comme décrit dans le document WO 98/44183. L'aiguilletage est réalisé au fur et à mesure de l'empilement des strates en respectant une profondeur de pénétration des aiguilles sensiblement constante, comme décrit dans le document US 4 790 052.

5 Le substrat fibreux 3D obtenu est traité par de l'acétone pour éliminer l'ensimage des fibres de carbone puis est imprégné par trempage dans un bain d'une solution aqueuse de nitrate de nickel comprenant 0,2 % molaire de nickel.

10 Après séchage sous air à 200°C en étuve ventilée, ce qui provoque en outre la décomposition du nitrate de nickel en oxyde, une oxydation sous air à 420°C dans un four pendant 30 min est réalisée pour effectuer un traitement de surface (oxydation modérée) des fibres de carbone du substrat. La température est ensuite portée à 600°C sous atmosphère neutre (azote). La réduction de l'oxyde est alors réalisée en
15 introduisant dans le four une atmosphère réductrice constituée d'un mélange en proportions volumiques égales de gaz ammoniac et d'azote, pendant une durée de 30 min. Ensuite, la température étant maintenue à 600°C, on introduit dans le four une phase gazeuse comprenant de l'acétylène dilué dans de l'azote (1 volume d'acétylène pour 3 volumes
20 d'azote), pendant une durée de 12 h. Après refroidissement sous azote jusqu'à température ambiante, on constate la croissance de nanotubes de carbone sur les fibres de carbone du substrat, l'augmentation de masse par rapport au substrat aiguilleté sec étant de 150 % environ.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de réalisation d'une structure fibreuse tridimensionnelle poreuse comprenant un substrat tridimensionnel
5 cohérent en fibres réfractaires,

caractérisé en ce que des nanotubes de carbone sont incorporés à la structure fibreuse par croissance sur les fibres réfractaires du substrat, de manière à obtenir une structure tridimensionnelle en fibres réfractaires enrichie en nanotubes de carbone.

10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives de :

- imprégnation de strates bidimensionnelles en fibres réfractaires par une composition contenant au moins un catalyseur de croissance de nanotubes en carbone,

15 - formation d'un substrat tridimensionnel par superposition et liaison entre elles d'une pluralité de strates bidimensionnelles imprégnées, et

- croissance de nanotubes de carbone au sein du substrat tridimensionnel.

20 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que les strates bidimensionnelles sont liées entre elles par aiguilletage.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives de :

25 (a) imprégnation de strates bidimensionnelles en fibres réfractaires par une composition contenant au moins un catalyseur de croissance de nanotubes en carbone,

(b) croissance de nanotubes de carbone au sein des strates bidimensionnelles, et

30 (c) formation de la structure fibreuse bidimensionnelle par superposition et liaison entre elles de strates bidimensionnelles en fibres réfractaires dont au moins une partie comprend des nanotubes de carbone obtenus par les étapes (a) et (b).

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la structure fibreuse bidimensionnelle est formée par empilement de strates
35 bidimensionnelles dans lesquelles la quantité de nanotubes de carbone est variable.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 et 5, caractérisé en ce que les strates bidimensionnelles sont liées entre elles par aiguilletage.

5 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on dépose une couche de fibres libres sur chacune d'au moins une partie des strates bidimensionnelles, avant aiguilletage.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 et 7, caractérisé en ce que les strates bidimensionnelles munies de nanotubes de carbone sont humidifiées avant aiguilletage.

10 9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives de :

- réalisation du substrat tridimensionnel en fibres réfractaires,
- imprégnation du substrat par une composition contenant au moins un catalyseur de croissance de nanotubes de carbone, et

15 - croissance de nanotubes de carbone au sein du substrat tridimensionnel.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la réalisation du substrat tridimensionnel comprend la superposition et la liaison entre elles de strates bidimensionnelles.

20 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que les strates bidimensionnelles sont liées entre elles par aiguilletage.

12. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le substrat tridimensionnel en fibres réfractaires est réalisé par tissage, tricotage ou tressage tridimensionnel.

25 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 12, caractérisé en ce que l'on réalise l'imprégnation par une composition contenant au moins un catalyseur de croissance de nanotubes de carbone sur des fibres réfractaires ayant une surface spécifique au moins égale à 10 m²/g.

30 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 12, caractérisé en ce que l'on réalise un traitement de surface des fibres réfractaires afin de leur conférer une surface spécifique au moins égale à 10 m²/g.

35 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'on réalise un traitement de surface par oxydation ménagée.

16. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'on réalise un traitement de surface par attaque acide.

5 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, caractérisé en ce que le traitement de surface des fibres réfractaires est réalisé avant imprégnation par une composition contenant au moins un catalyseur de croissance de nanotubes de carbone.

10 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, caractérisé en ce que le traitement de surface des fibres réfractaires est réalisé après imprégnation par une composition contenant au moins un catalyseur de croissance de nanotubes de carbone.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 18, caractérisé en ce qu'on réalise une imprégnation par une composition contenant une solution d'au moins un sel d'un métal constituant un catalyseur de croissance de nanotubes en carbone.

15 20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'élimination de particules de catalyseur métallique après réalisation de la structure fibreuse tridimensionnelle enrichie en nanotubes de carbone.

20 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisé en ce qu'on introduit des nanotubes de carbone supplémentaires dans la porosité d'au moins une partie superficielle de la structure fibreuse.

25 22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que l'introduction de nanotubes de carbone supplémentaires est réalisée par amenée à la surface de la structure fibreuse, d'une suspension de nanotubes de carbone dans un liquide.

30 23. Procédé de réalisation d'une pièce en matériau composite thermostructural comportant la réalisation d'une préforme fibreuse comprenant une structure fibreuse tridimensionnelle et la densification de la préforme par une matrice réfractaire,

caractérisé en ce que la préforme est réalisée selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 22.

35 24. Structure fibreuse tridimensionnelle cohérente comprenant un substrat tridimensionnel en fibres réfractaires, caractérisée en ce que la structure fibreuse comprend en outre des nanotubes de carbone qui

s'étendent à partir de la surface d'au moins une partie des fibres réfractaires.

25. Structure selon la revendication 24, caractérisée en ce que les fibres réfractaires sont en carbone.

5 26. Structure selon la revendication 24, caractérisée en ce que les fibres réfractaires sont en céramique.

27. Structure selon l'une quelconque des revendications 24 à 26, caractérisée en ce que les nanotubes de carbone représentent en masse de 15 % à 200 % de la masse du substrat en fibres réfractaires.

10 28. Structure selon l'une quelconque des revendications 24 à 27, caractérisée en ce que le substrat tridimensionnel est formé de strates bidimensionnelles liées les unes aux autres par aiguilletage.

29. Pièce en matériau composite thermostuctural comprenant un renfort fibreux sous forme d'une structure fibreuse tridimensionnelle et
15 une matrice réfractaire, caractérisée en ce que la structure fibreuse est conforme à l'une quelconque des revendications 24 à 28.

1/4

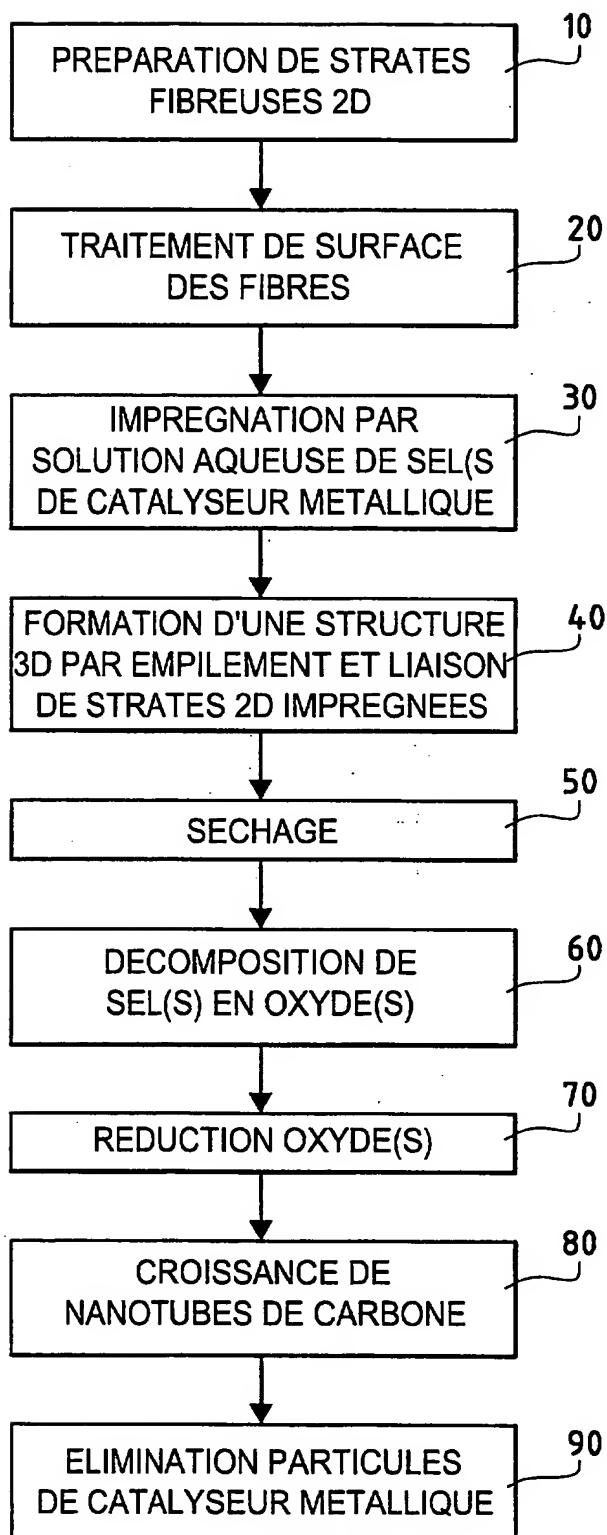


FIG.1

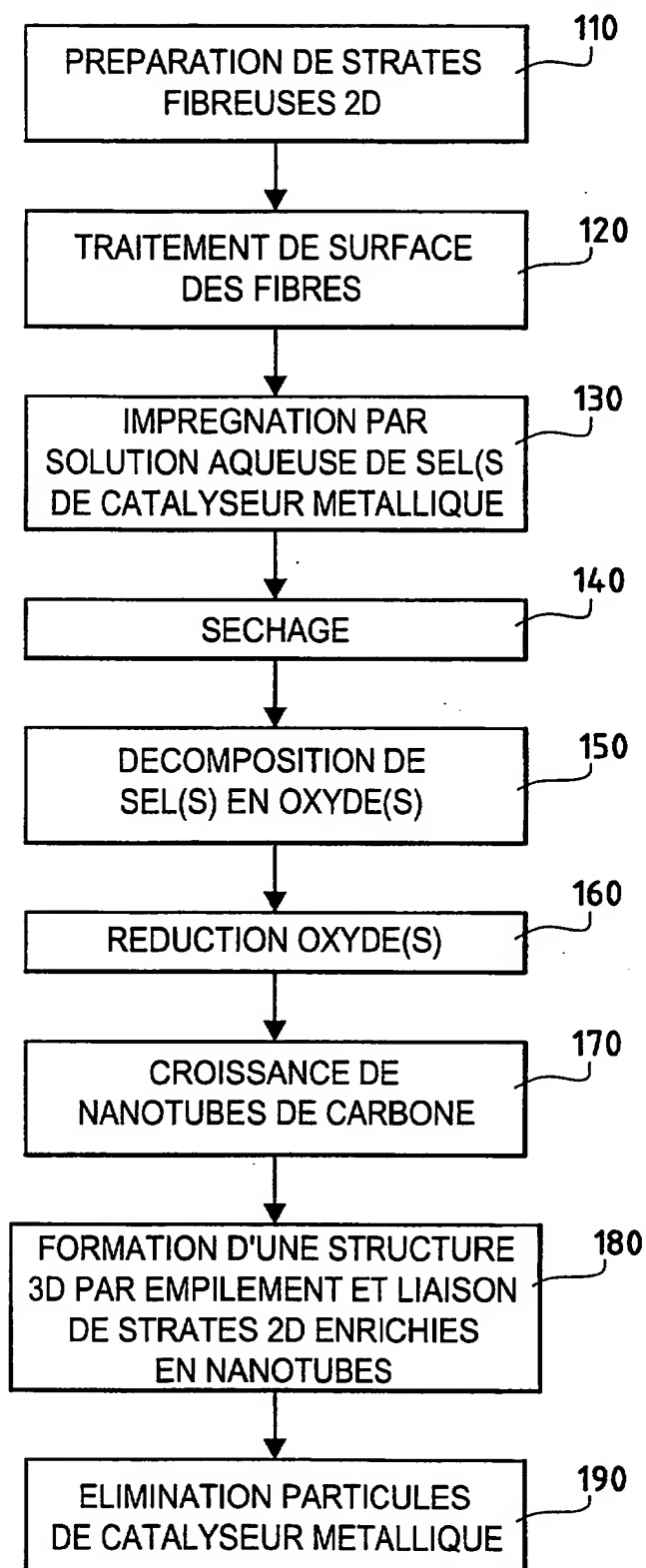


FIG.2

2/4

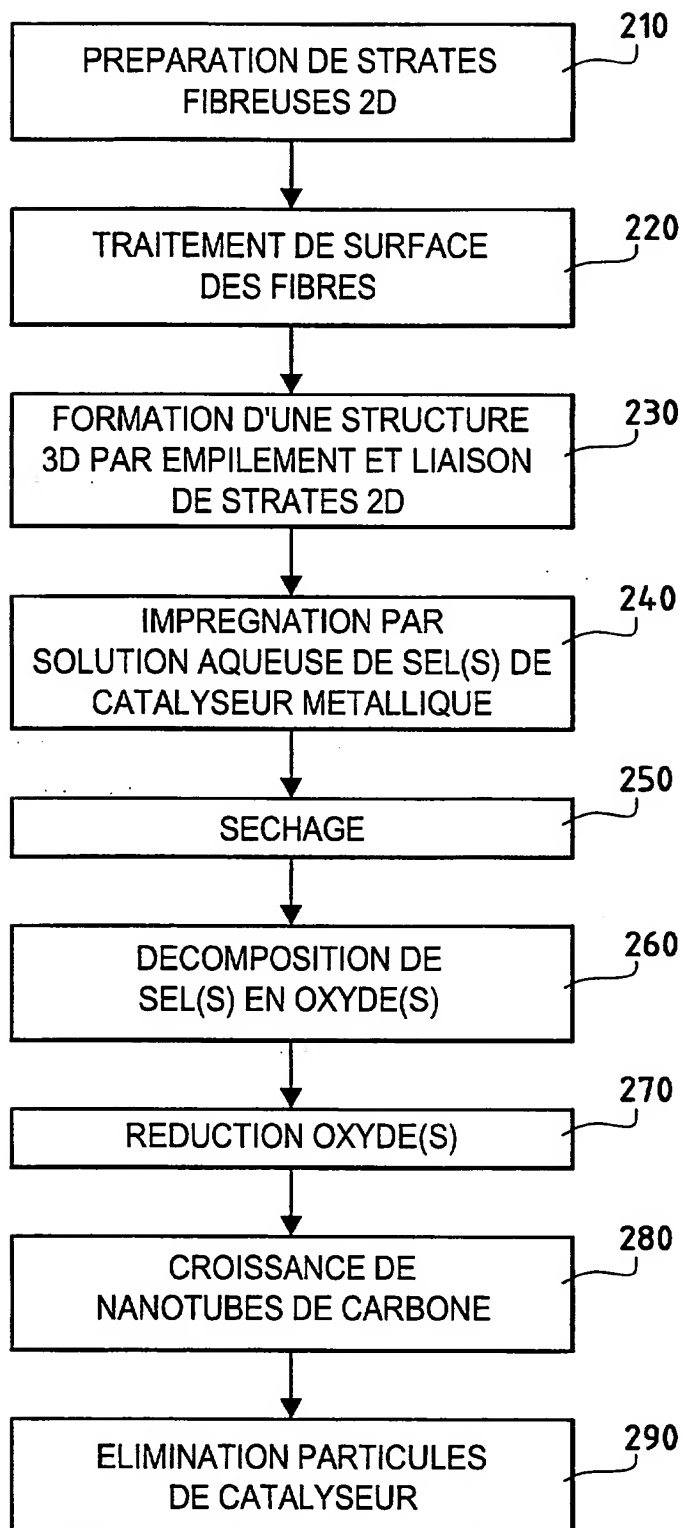


FIG.3

3/4

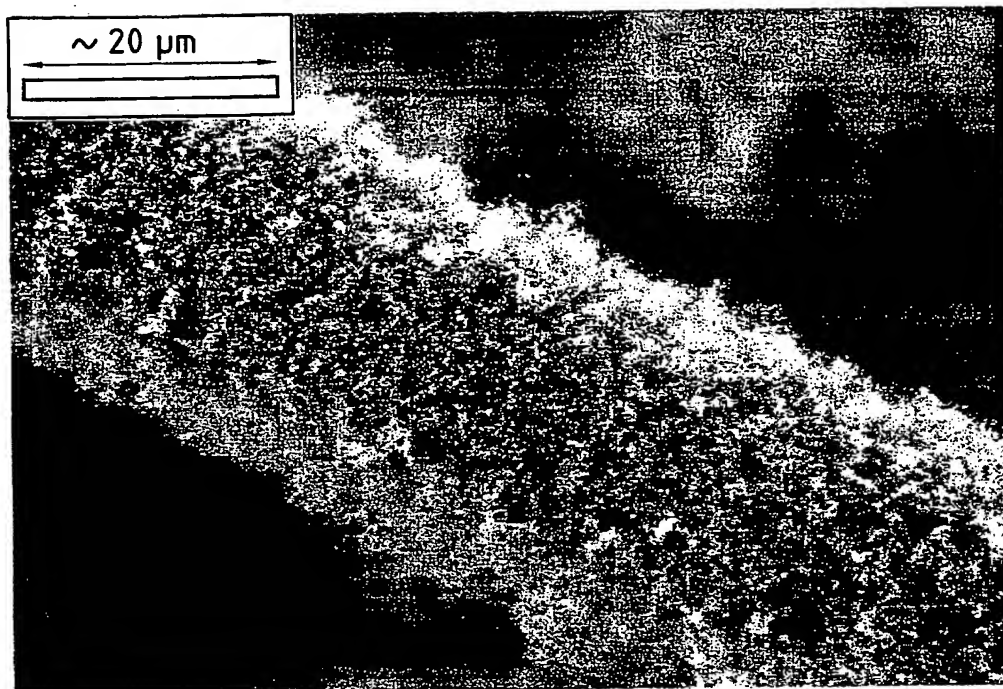


FIG.4A

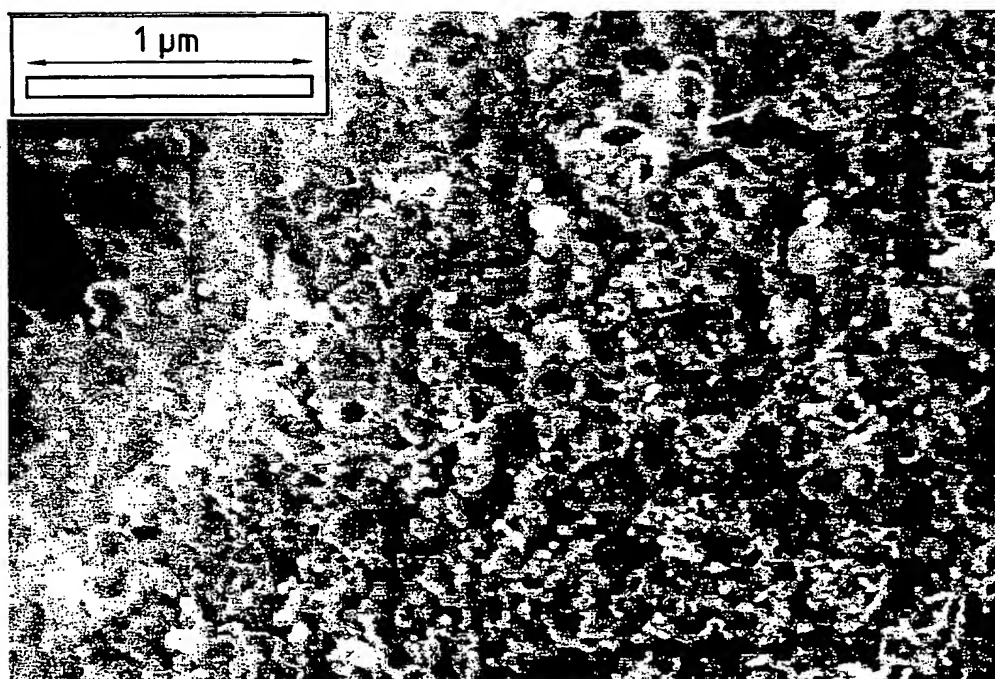


FIG.4B

4/4

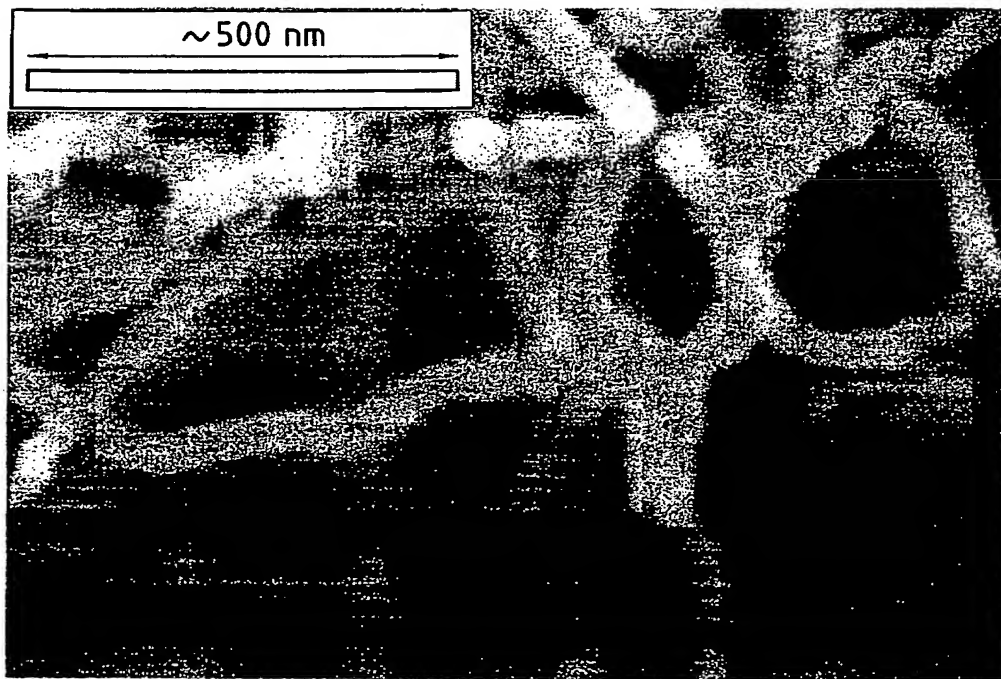


FIG.4C

BEST AVAILABLE COPY



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 624318
FR 0211302

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	THOSTENSON E T ET AL: "Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multiscale composites" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 1 MAY 2002, AIP, USA, vol. 91, no. 9, pages 6034-6037, XP002243122 ISSN: 0021-8979 * le document en entier *	1,23-27, 29	C04B35/71 C04B35/80 C04B35/83 B32B17/12
X	WO 01 30694 A (SMALLEY RICHARD E ; UNIV RICE WILLIAM M (US); SMITH KEN A (US); CHI) 3 mai 2001 (2001-05-03) * page 21, ligne 20 - page 22, ligne 12 * * page 33, ligne 25 - page 34, ligne 10 *	24-27,29	
D,A	US 4 663 230 A (TENNET HOWARD G) 5 mai 1987 (1987-05-05) * colonne 7, ligne 40-56; exemple 14; tableau 1 *	1-29	
A	SMILJANIC O ET AL: "Growth of carbon nanotubes on Ohmically heated carbon paper" CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 20 JULY 2001, ELSEVIER, NETHERLANDS, vol. 342, no. 5-6, pages 503-509, XP002243123 ISSN: 0009-2614 * page 508, colonne de gauche, alinéa 2 *	1-29	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) D01F C01B C04B F16D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
3 juin 2003		Raming, T	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

1

EPO FORM 1503 12.98 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0211302 FA 624318**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date d'03-06-2003
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0130694 A	03-05-2001	AU 2248301 A	08-05-2001
		CA 2368043 A1	03-05-2001
		CN 1359352 T	17-07-2002
		EP 1226093 A2	31-07-2002
		JP 2003512286 T	02-04-2003
		WO 0130694 A1	03-05-2001
US 4663230 A	05-05-1987	AT 122406 T	15-05-1995
		AU 590239 B2	02-11-1989
		AU 5205886 A	01-07-1986
		BR 8507114 A	31-03-1987
		CA 1284857 A1	18-06-1991
		DE 3588016 D1	14-06-1995
		DK 376286 A	06-08-1986
		EP 0205556 A1	30-12-1986
		FI 863200 A ,B,	05-08-1986
		IL 77210 A	05-11-1990
		JP 2588626 B2	05-03-1997
		JP 3174018 A	29-07-1991
		JP 2641712 B2	20-08-1997
		JP 8027279 A	30-01-1996
		JP 3064606 B	07-10-1991
		JP 62500943 T	16-04-1987
		NO 863163 A ,B,	05-08-1986
		WO 8603455 A1	19-06-1986
		US 5611964 A	18-03-1997
		US 5877110 A	02-03-1999
		US 6235674 B1	22-05-2001
		US 5578543 A	26-11-1996
		US 5650370 A	22-07-1997
		US 5589152 A	31-12-1996
		US 6375917 B1	23-04-2002
		US 5500200 A	19-03-1996
		US 5171560 A	15-12-1992
		US 5165909 A	24-11-1992
		US 5707916 A	13-01-1998
		US 2001036549 A1	01-11-2001
		ZA 8509293 A	27-08-1986

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82